PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE

NR. 11. LWÓW, LISTOPAD 1920. ROCZNIK IV.

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

TREŚĆ:

ADAM STANISŁAW KOSS.

REAKCJE STĘŻONYCH KWASÓW SIARKOWEGO I AZOTOWEGO NA OLEJE ROŚLINNE.

Wszystkie oleje roślinne — w stosunku do działania powietrza na ich cienkie warstwy — dzielą się na trzy kategorje: schnące, nawpółschnące i nieschnące.

Wiadomo, jaką wartość posiadałaby w technice i nauce metoda szybkiego a niezawodnego określenia własności schnących (względnie nieschnących) danego oleju. Niestety, poza liczbą jodową do tej pory takiej metody narazie niema [1]), wobec zaś absolutnego braku jodu na rynku to określenie jest dziś niewykonalne.

Na drodze poszukiwań takiej metody i w przeświadczeniu o jej wartości znany badacz w dziedzinie tłuszczów Dr. J. Lewkowicz [2]) proponował stosowanie stężonego kwasu siarkowego o ciężarze 1,84 jako odczynnika na oleje roślinne wspomnianych własności.

---

[1]) Własne, znacznie obszerniejsze od obecnego, dochodzenia autora w tym kierunku będą podane w czasach najbliższych.

[2]) „Chemie, Technologie u. Analyse der Oele, Fette und Wachse“ (1905), I.

Reakcję z kwasem siarkowym L. wykonywał w taki sposób:

Do 20 kropel badanego oleju (zapewne w maleńkiej próbówce) dodawał 2 krople kwasu siarkowego wspomnianej mocy. O własnościach schnących oleju L. wnioskował na podstawie otrzymanych zabarwień i ich odcieni. Tym sposobem wprawny badacz może, według L., z łatwością odróżnić oleje schnące od nawpółschnących i nieschnących; ale dwie ostatnie kategorje olejów przy pomocy tej metody odróżnić się nie dadzą.

Ciałami, wywołującemi zabarwienie oleju pod wpływem kwasu siarkowego są głównie smoły naturalne i wogóle związki nietłuszczowe, same natomiast tłuszcze w grę prawie tu nie wchodzą.

I.

Pracując od dłuższego czasu nad poruszonym tu tematem, doszliśmy do wniosku, że metoda Lewkowicza stanowczo wymaga znacznej modyfikacji i że najlepszą w skutkach jest następująca odmiana tej metody:

Do 20 kropli badanego oleju, umieszczonego na zegarowem szkiełku, dodaje się 3 krople kwasu siarkowego o *c. wł.* 1,84; wówczas wobec olejów schnących kwas ten tworzy na dnie szkiełka spółśrodkowy ciemny krążek, zachowujący swój prawidłowy okrągły kształt przez dowolnie długi czas.

Tasama reakcja, wykonana z olejami nawpółschnącymi i nieschnącymi, prowadzi do wręcz odmiennych wyników: oto ciemny krążek kwasu siarkowego już po kilku sekundach a najdalej po $^1/_2$—1 minucie traci swój prawidłowy kształt i pełznie poprzez olej długiemi gzygzakowatemi nićmi od środka ku brzegom.

W dziele swem L. wcale nie podaje, na jakich mianowicie olejach próbował swą reakcję i z jakim skutkiem w każdym poszczególnym wypadku; w literaturze perjodycznej również mowy o tem niema nigdzie.

Ze swej strony wypróbowaliśmy ją na tych wszystkich okazach olejów, o których mowa w naszym artykule: „O katalitycznej redukcji tłuszczów nienasyconych [1]).

Wyniki doświadczeń podajemy w Tabeli I. (str. 163).

Z przytoczonej Tabeli I. widać, że tylko olej rycynowy i tran rybi wywołują w opisanych warunkach zjawisko podobne do olejów schnących; nie obniża to jednak wartości metody (jeśli ta wartość istnieje), ponieważ już sam zapach tych olejów jest ich dostateczną charakterystyką.

Bardzo pouczającemi w danym razie byłyby barwne zdjęcia fotograficzne, których otrzymanie musi narazie pozostać w sferze tylko zamierzeń, obliczonych chyba na dalszą przyszłość.

---

[1]) „Przemysł Chemiczny“ 4 (1920) str. 35.

Tabela I.

NN. kolejne	Nazwa oleju względnie tłuszczu	Własności i pochodzenie	Spostrzeżenia i uwagi
1.	lniany rosyjski	schnące roślinne	prawidł. prawie czarny krążek kw. siarkowego
2.	„ zagraniczny		prawidł. czarno-zielonkawy krążek kw. siarkow.
3.	makowy		prawidł. brunatno-czerwony krążek kw. siarkow.
4.	słonecznikowy		prawidł. żółty krążek kw. siarkowego
5.	wawrzynowy		olej prawie stały, do tych badań nieodpowiedni
6.	bawełniany	nawpółschnące roślinne	brak prawidł. krążka; bezkształtna ciemna pla-
7.	krotonowy		ma różnych odcieni; od środka plamy do brze-
8.	sezamowy		gów krążka oleju pełzną ciemne gzygzakowate
9.	rzepakowy		nici. Barwa plamy niecharakterystyczna
10.	winogradowy	nieschnące roślinne	zjawisko, jak z olejami 6—9 (dla 10.–13.)
11.	migdałowy		
12.	cedrowy		
13.	oliwa prowencka		
14.	rycynowy		zjawisko, jak z olejem 4
15.	pistacjowy		zjawisko, jak z olejami 6—9
16.	tłuszcz kostny	zwierzęce	zjawisko, jak z olejami 6—9
17.	tran wielorybi		zjawisko, jak z olejem 2

II.

Prócz kwasu siarkowego zastosowaliśmy do badania przytoczonych w rozdziale I. olejów jeszcze odczynnik inny, jest nim **kwas azotowy**. Po wielu próbach wstępnych z kwasem różnej mocy (od *c. wł.* 1,11 do *c. wł.* 1,56) zatrzymaliśmy się na kwasie o *c. wł.* 1,41.

Kwas wspomnianej mocy działa przy zwykłej temperaturze nitrująco na niesycone kwasy tłuszczowe, zawarte w olejach, a przedewszystkiem na kwas linolenowy (lniany) i następnie — na linolowy. W podanych niżej warunkach — reakcji nitrowania towarzyszy efekt cieplny o znacznem nieraz napięciu.

Samą próbę wykonywamy w następujący sposób: Do 2 cm^3 oleju w miarowym wąskim cylindrze z przytartym szklanym korkiem dodajemy 2 cm^3 kwasu azotowego 1,41, poczem cylinder zamykamy mięszaninę

w ciągu 4 sekund silnie skłócamy. Następnie, zanotowawszy ściśle czas, otwieramy cylinder, wstawiamy weń zwykły pałeczkowy termometr i — rozpoczynamy obserwację. Jeśli badany olej należy do schnących, to po 2—5 minut zaczyna się burzliwa reakcja między olejem a kwasem (nitrowananie), temperatura szybko wzrasta i przy jakich 80—95° *C* (maximum temperatury!), wszystka ciecz zostaje wyrzucona z cylindra wartkim strumieniem. Moment wysadzenia płynu z cylindra obserwujemy również.

Z olejami nawpółschnącymi i nieschnącymi reakcja ma przebieg spokojny, wyrzucenia płynu z cylindra niema, a maximum temperatury, osiągane po 5—6 minutach, nie przekracza 27° *C*.

W Tabeli II. mamy wyniki doświadczeń nad tymi samymi co przedtem olejami z kwasem azotowym o *c. wł.* 1,41.

Uwaga. Kwas azotowy do tych badań musi być świeżo przyrządzony z mocniejszego; kwas 1,41 długo wytrzymany lub nieszczelnie zamknięty nie jest zdolny wywołać opisanego efektu.

Tabela II.

NN. kolejne oznaczają olej, jak w tabeli I.	Czas od chwili ukończenia skłócenia do wyrzuc. cieczy z cylindra lub osiągn. maximum temp.	Maximum osiągniętej temp. w C°	Uwagi
1	2,5—3 minut	80—83	wyrzuca
2	5—6 „	90—94	
3	6 „	93—95	
4	6 „	90—93	
5	—	—	—
6	5 minut	23,5	spokojnie
7	6,5 „	27,5	
8	5 „	26	
9	5 „	26	
10	5 minut	26	spokojnie
11	6 „	25	
12 (cedrowy)	0,16 „	80	wyrzuca
13	6 „	26,5	spokojnie
14 (rycynowy)	0,25 „	80—82	wyrzuca
15	3 „	26	spokojnie
16	2,5 minut	24	spokojnie
17	0,16 „	60	spokojnie

Zwiększenie dawki kwasu azotowego o 25% przyspiesza moment wysadzenia cieczy, t. j. moment osiągnięcia maximum temperatury o 2 razy.

Nadmierny wzrost temperatury, obserwowany dla oleju cedrowego i rycynowego, stanowiący pewne odstępstwo od ogólnej reguły, zależy od znacznej zawartości związków terpenowych w oleju pierwszym i kwasu rycynowego (do 98%) w oleju drugim. Odstępstwo to nie może decydować o wartości proponowanej metody: oba gatunki olejów już samym zapachem z łatwością wyróżniają się z pośród pozostałych.

Tran rybi aczkolwiek daje znaczny efekt termiczny z kwasem azotowym, to jednak zjawiska wyrzucania masy z cylindra nie obserwowaliśmy dlań nigdy: reakcja ma przebieg całkiem spokojny.

Porównywując działanie kwasów siarkowego i azotowego na oleje roślinne, widzimy jeszcze raz, że ścisłe rozgraniczenie istnieje między grupą olejów schnących z jednej strony oraz nawpółschnących i nieschnących z drugiej strony; natomiast różnicy między dwiema ostatniemi kategorjami olejów wyłożoną metodą ustalić się nie da. Ten sam pogląd przeprowadzał Lewkowicz odnośnie do kwasu siarkowego.

Z POLITECHNICZNEJ PRACOWNI TECHNOLOGJI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W NOWOCZERKASKU. 15/VI 1916.

RÉSUMÉ.

ACTION DES ACIDES SULFURIQUE ET AZOTIQUE CONCENTRÉS SUR LES HUILES VÉGETALES

par A. ST. KOSS.

L'article est composé de l'introduction et de deux parties. Dans l'introduction l'auteur nous démontre la haute importance qu'aurait la méthode, permettante de reconnaitre promptement les proprietés siccatives des huiles et remarque, que le nombre iodique, ou le manque de cette matiére au marché — perd, pour le moment au moins, toute son actualité.

Dans la première partie il y a question de ce que Levkovitch, en vue de substituer la méthode du iode par un procédé equivalent, mais plus prompt — essaya sur les huiles végetales l'action de l'acide sulfurique concentré, ayant le poids spécifique 1,84. Ensuite il y a une déscription des manipulations nécessaires pour effectuer la réaction Levkovitch avec indication des principaux défauts de celle-ci, ainsi que la déscription de la même méthode mais modifiée, proposée par l'auteur de l'article: l'auteur juge des proprietés siccatives de l'huile en se basant non sur les nuances de la teinture du précipité (comme Levkovitch), mais sur la forme, que prend une certaine quantité (3 gouttes) de l'acide sulfurique concentré (*p. sp.* 1,84), ajoutée à une quantité certaine (environ 20 gouttes) de l'huile, qu'on pose sur un verre à montre. La masse de l'acide sulfurique, en cas si on opère sur de l'huile siccative, conserve pendant un délai de temps facultatif sa forme caractéristique circulaire et concentrique par rapport à la masse totale de l'huile. Au contraire, si on opère

avec des huiles à demi-siccatives ou non siccatives, la masse de l'acide sulfurique au bout de plusieurs secondes déjà perd sa forme primitive, perce l'huile en filles sinoueuses, allont du centre aux bords; au bout d'une minute il est impossible de tracer une ligne distinctive entre l'huile et l'acide sulfurique, exception faite pour l'huile de rhicine et la graisse de baleine: les cercles de l'acide sulfurique conservent en ce cas-ci leur forme pendant un delai de temps facultatif. Evidemment ce cas là ne peut être consideré comme amoindrissant la valeur de la méthode, ou que ces deux huiles sont à distinguer, bien aisement grâce à leur odeur dans toute la série d'autres graisses. De ce qui précède, on cônclut, que la méthode demontrée offre un moyen pour distinguer les huiles siccatives parmi les huiles à demisiccatives ou non-siccatives, tandis que cette méthode ne sert plus à distinguer les deux dernières catégories d'huiles entre elles. Dans tous les cas, la cause essentielle de la colorisation et de la forme extérieure de la masse coloriée depend de la réaction entre les composés non graisseux, contenus dans l'huile et l'acide sulfurique. En terminant la première partie, l'auteur remarque, qu'il serait très instructif dans le cas èchеant à faire des photographies coloriées sous le microscope (la photomicroscopie coloriée), mais, vu les causes, qui ne dependent pas de l'auteur cela est inaccessible à l'heure qu'il est et doit être ajourné au temps plus favorable. A la fin une table est jointe, marquant les résultats obtenus des réactions de l'acide sulfurique avec les huiles.

Dans la deuxième partie de son article l'auteur parle de l'action d'un réactif sur ces mêmes huiles végetales et qui fut appliqué par lui pour la première fois; ce réactif est *l'acide azotique au p. sp. 1,41* — fraichement préparé. L'action de l'acide est basée sur un effet thermique; cet effet est suffisament prononcé lorsqu'on traite les huiles siccatives avec de l'acide azotique (la temperature atteint $95^0\ C$) et est accompagné de la projection du liquide hors du vase; au contraire si on traite avec de l'acide azotique les huiles à demi — siccatives ou non — siccatives, l'effet thermique est faible, la temperature ne dépasse pas $27^0\ C$ et la réaction s'effectue avec calme. La réaction avec l'acide azotique peut être appliquée aussi bien que la précedente pour distinguer les huiles siccatives d'une part et les huiles demi — siccatives et non — siccatives de l'autre. Les manipulations, servant à la reaction sont les suivantes: on introduit dans un étrait cylindre gradué, muni d'un bouchon bien ajouste — $2\ cm^3$ de l'huile à examiner et ensuite $2\ cm^3$ de l'acide azotique fraichement préparé d'un *p. sp.* 1,41. On secoue vigoureusement le mélange pendant 4 secondes, on pose alors dans le cylindre un thermomètre, on note strictement le temps et on observe l'elevation de la température. Si l'huile, qu'on examine appartient aux huiles siccatives — une violante réaction se produit, le liquide au bout de 5—6 minutes est projeté hors du cylindre. Lorsqu'on opère avec les huiles des deux dernières catégories on n'observe point de projection, mais toutefois au bout de 5 à 6 minutes la réaction atteint son maximum de température ($27^0\ C$). Les huiles du cèdre et de rhicine font exeption; elles se comportent envers l'acide azotique comme les huiles siccatives, ce qui ne doit pas donner bien à des méprises, car l'odeur de ces huiles empêche de les confondre. La graisse de baleine produit un effet thermique, dont la température monte jusq'à $60^0\ C$, mais la réaction est calme. Dans tous les cas la source de l'effet thermique se trouve principalement dans l'acide de lin et sensiblement moins dans l'acide linolique. Dans ces conditions les deux acides sont soumis à la nitration: le premier à un degré èlevé, le second à un degré bien inférieur.

LABORATOIRE TECHNOLOGIQUE DES MATIÈRES ORGANIQUES DE L'INSTITUT POLITECHNIQUE DU DON. NOWOCZERKASK LE 15/6 1916.

INŻ. I. W. FLORIAN I DR. T. NOWOSIELSKI.

PRZYCZYNEK DO ZNAJOMOŚCI MAŁOPOLSKICH ROP NAFTOWYCH.

Tak zwane analizy rop naftowych, polegające na cząstkowej destylacji zazwyczaj 100 cm^3 ropy, wedle znanego przepisu podanego w podręczniku Holdego są niejednokrotnie przedmiotem uwagi tak uczonego i technika jak i kupca, dają one bowiem ważne wskazówki co do gatunku, wydatku poszczególnych frakcji, a zatem i co do sposobu przeróbki i handlowej wartości danej ropy.

W laboratorjach fabrycznych posługujemy się chętnie i z dobrym skutkiem tą metodą oznaczenia ropy, zarówno dla zidentyfikowania danej ropy, jeżeli rafinerja przerabia kilka ich gatunków, jak też dla oceny nowej nieznanej nam jeszcze ropy z punktu widzenia technicznego i handlowego.

Mimo iż rezultaty otrzymane w laboratorjum różnią się często dość znacznie od wyników osiągniętych w ruchu fabrycznym, dają jednak w zestawieniu porównawczem wymowny obraz co do ogólnego składu pewnych gatunków rop. Przez porównanie zaś „analiz laboratoryjnych“ z wydatkami w ruchu fabrycznym, możemy na podstawie daleko idących analogji (o ile chodzi o ropy małopolskie) wnioskować o wartości danej nieznanej nam jeszcze ropy, już przez oznaczenie wydatku na małą skalę.

Z tych, a niezawodnie jeszcze i innych ważniejszych powodów (jak n. p. możność obliczenia poszczególnych produktów naftowych na podstawie statystyki produkcji i t. p.) stało się opracowanie i znajomość „analizy“ rop naftowych tak na małą skalę w laboratorjum, jak zwłaszcza w ruchu fabrycznym potrzebą pierwszorzędnego znaczenia dla każdego technika naftowego, a zapewno nie będzie bezprzedmiotowem i dla szerszego koła ludzi mających pewną styczność z przemysłem naftowym.

Potrzebę tą odczuto już dawno n. p. w Rumunji, która posiada znakomicie opracowane zestawienie analityczne swoich gatunków rop naftowych przez Prof. Edeleanu, co stanowi między innemi także podstawę do obliczenia stanu bogactwa narodowego, podczas gdy u nas spotkaliśmy się tylko z kilku próbami w tym kierunku.

W myśl tych uwag podajemy szereg analiz laboratoryjnych rop małopolskich (str. 168, 169).

Nazwa ropy	C. gat. + 15° C	W % objętościowych									
		150° C		270° C		300° C		Pozostałość		Strata	
		%	c. g. +15° C	%	c. g. +15° C	%	c. g. +15° C	%	p. krz.		
Bitków	0·795	34·0	0·748	45·0	0·803	8·0	0·813	13·0	+10	—	parafinowa
Bóbrka	0·888	10·0	—	22·0	—	14·0	—	54·0	+ 3	—	bezparafinowa
Borysław	0·862	12·0	0·753	26·0	0·810	8·5	—	48·0	+30	5·50	parafinowa
Bystre	0·900	—	—	40·0	—	8·0	—	50·0	—20	2·0	bezparafinowa
Grabownica	0·827	31·8	0·740	31·4	0·811	9·2	0·900	27·6	—20	—	bezparafinowa
Harklowa	0·908	2·2	—	25.0	—	10·0	—	62·0	—18	0·8	bezparafinowa
Humniska	0·823	29·0	0·737	35·0	0·799	8·0	0·898	27·5	—20	0·5	bezparafinowa
Klimkówka	0·880	20·0	0·756	31·0	0·824	7·5	0·887	38·0	— 1	3·5	bezparafinowa
Klęczany	0·818	23·4	0·758	37·0	0·816	13·4	0·838	24·5	+23	1·7	wazelinowa
Kobylanka	0·825	22·0	0·727	28·0	0·796	10·0	0·336	39·0	+22	1·0	parafinowa
Krościenko	0·891	10·0	0·768	21·0	0.830	12·0	0·875	56·0	— 1	1·0	bezparafinowa
Kropiewnik	0·832	30·0	0·751	33·5	0·812	9·8	0·870	27·0	—19	0·5	bezparafinowa
Libusza	0 868	12·9	0·759	26·0	0·813	10·0	0·860	49·9	+ 8	1·2	parafinowa
Lipinki	0·886	16·0	0·754	24·0	—	9·0	—	46·0	+10	5·0	parafinowa
Marcinkowice	0·894	—	—	24·0	0·833	12·4	0·864	63·0	—20	0·6	bezparafinowa
Mraźnica	0·861	13·2	—	24·6	—	10·2	—	50·5	— 1	1·5	bezparafinowa
Nadwórna	0·776	41·0	0·730	43·0	0·794	2·0	—	8·5	+ 2	5·5	parafinowa
Pasieczna	0 782	41·5	0·733	47·6	0·806	4·9	0·880	4·7	+ 1	1·3	parafinowa
Pisarzowa	0·814	18·0	0 745	39·5	0·783	9·5	0·823	33·0	+27	—	wazelinowa
Potok	0·832	34·5	0·754	30·5	0 809	7·0	0·867	26·0	—16	2·0	bezparafinowa
Percheryńsko	0·850	22·0	—	26·5	—	6·0	—	42·0	—2·5	3·5	bezparafinowa
Rajskie	0 801	44·0	0·735	26·0	0·823	6·8	—	17·8	— 4	5·4	bezparafinowa
Rogi	0·842	22·7	0·735	31·5	0·810	9·0	0·846	32·0	+ 1	4·8	bezparafinowa
Równe I.	0·861	24·0	0·760	29·0	0·824	9·8	0·882	37·0	—2·5	0.2	bezparafinowa
Równe II.	0·868	2 0	—	34·5	—	14·0	—	48·0	+25·5	1·5	parafinowa
Ropienka	0·854	19·0	—	28·0	0·813	11·0	—	42·0	+ 6	—	parafinowa
Schodnica	0·846	18·0	0·738	29·0	0·815	12·0	0·865	33·0	+15	8·0	parafinowa
Rudawka rymanowska	0·842	18·1	0·740	—	—	47·0	0 818	33·7	—18	1·2	bezparafinowa
Słoboda dubeńska	0·826	24·6	0·722	—	—	28·3	0·806	45·5	+ 1	1·6	parafinowa
Starawieś	0·750	66·7	0·734	29·8	0·788	1·5	—	1·50	—20	2·0	bezparafinowa
Strzelbice	0·879	12·0	0 755	21·5	0·807	14·5	0·842	51·0	+12	1·0	parafinowa
Urycz	0·883	15·8	—	27·8	—	9·3	—	45·8	— 1	1·3	bezparafinowa
Wańkowa	0·861	20·0	—	27·0	—	10·0	—	42·0	+17	1·0	wazelinowa i parafinowa
Turzepole	0·876	5·0	—	23·0	—	10·0	—	62·0	+28	—	parafinowa
Wojtowa	0 823	7·0	—	63·0	—	14·0	—	14·5	+26	1·5	parafinowa
Węglówka	0·886	15 0	—	26·0	—	8·0	—	51·0	+ 9	—	parafinowa
Wielopole	0·858	32 6	—	29·7	—	6·2	—	29·2	— 2	2·3	bezparafinowa
Zagórz	0·882	21 0	0·758	27·5	0·838	11·0	0·904	40·0	—10	0·5	bezparafinowa

W SPRAWIE ARTYKUŁU DR. W. DOMINIKA: „OTRZYMYWANIE SIARCZANU AMONOWEGO Z WĘGLANU AMONOWEGO I GIPSU“ [1]).

W Nr. 6. i 7. „Przemysłu Chemicznego“ ogłosił p. Dr. Dominik bardzo ciekawe i doniosłe pod względem technicznym badania doświadczalne nad otrzymywaniem siarczanu amonowego z gipsu i węglanu amonowego. W badaniach tych doszedł on, pomiędzy innemi, do wniosku, że szybkość wymiany zachodzącej pomiędzy węglanem amonowym a gipsem, wyraża się ogólnem równaniem różniczkowem stopnia drugiego

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)^2, \tag{1}$$

w którem $(a-x)$ — oznacza każdorazowe stężenie węglanu amonowego w roztworze, zaś x — każdorazowe stężenie powstającego siarczanu amonowego.

Otóż słuszność tego ostatniego wniosku teoretycznego ośmielam się zakwestjonować, chociażby już z tego względu, że p. Dominik nie udowodnił „rzędu“ czyli „stopnia“ równania szybkości badanej przez siebie reakcji, co stanowi pierwszy zasadniczy postulat wszelkich badań kinetycznych.

Dalej dane doświadczalne p. Dominika są wogóle zbyt dorywcze i fragmentaryczne, ażeby można było na ich podstawie wyprowadzać jakiekolwiek ścisłe wnioski o kształcie równania szybkości danej reakcji. Tem niemniej dają one pewne wskazówki orjentacyjne w tym względzie. Mianowicie z przytoczonych danych doświadczalnych, najprawidłowszy przebieg krzywej reakcji daje serja pomiarów wykonanych w temp. 55^0 z $0{,}368\,n$ roztworem węglanu amonowego, podana na str. 89. Porównywując tę krzywą z typowemi krzywemi przebiegu reakcyj chemicznych, opisanemi w mojej pracy „O systematyce i kinetyce reakcyj autokatalitycznych“ [2]), doszedłem do wniosku, że równanie szybkości omawianej reakcji posiada następującą postać ogólną

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{(a-x)^n}{x^m} \tag{2}$$

przyczem n winno być większe od m.

Najbardziej zbliżonem do prawdy wydawałoby się na pierwszy rzut oka równanie

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{(a-x)^3}{x}, \tag{3}$$

które po zcałkowaniu przyjmuje postać następującą:

$$ka = \frac{1}{2t}\left(\frac{x'}{1-x'}\right)^2, \tag{4}$$

jeśli zastosujemy stężenia względne $(x = ax')$ oraz założymy, że dla $t = 0$, również $x' = 0$.

Przerachowując dane doświadczenia z 0,368 normalnym roztworem węglanu amonowego według równań szybkości (1) oraz (4) otrzymujemy następujące dane:

---

[1]) Dr. W. Dominik, Przemysł Chemiczny, 1920, 4, 81.

[2]) Jan Zawidzki, Bull. de l'Academie des Sciences de Cracovie (A) **1916**, 339.

t minuty	$a-x$	$1-x'$	x'	$k_2\ 10^3$	$ka\ 10^3$
0	0·368	1·0	0·0	—	—
10	0·153	0·4159	0·5841	141	99
20	0·124	0·3370	0·6630	98	97
30	0.111	0·3016	0·6984	77	89
40	0·102	0·2772	0·7228	65	85
60	0·091	0·2473	0·7527	51	77
90	0·085	0·2310	0·7690	37	62

Z danych tych wynika niewątpliwie, że równanie szybkości (1) nie odtwarza przebiegu tego procesu w czasie, bowiem wraz z postępem reakcji wartości liczbowe na k_2 zmniejszają się stale do $^1/_4$ początkowej ich wielkości. Wprawdzie i wartości liczbowe stałej szybkości $k \cdot a$, obrachowanej z równania (4), również nie są stałe, lecz maleją do $^2/_3$ początkowej ich wielkości, jednakże ten ich spadek jest nieporównanie mniejszy i dałby się w pewnej mierze wytłómaczyć błędem przypadkowym, popełnionym przy pierwszem odczytaniu czasu.

Zresztą przedwczesnem by było dyskutować już teraz o tem, czy przebieg działania roztworu węglanu amonowego na gips wyraża się ściśle równaniem (3), czy też n. p. analogicznem równaniem

$$(5) \qquad \frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)^3}{\sqrt{x}}$$

lub jakiemkolwiek innem, odpowiadającem ogólnemu typowi, wyrażającemu się równaniem (2). Ostateczną odpowiedź na to pytanie mogą dać tylko nowe systematyczne badania kinetyczne.

Zanim to nastąpi, pragnąłbym zaznaczyć pewną charakterystyczną cechę równania szybkości (2), mianowicie tę, że procesy chemiczne, stosujące się w przybliżeniu do tego równania, winny przebiegać w początkowem swem stadjum, gdy $x \equiv 0$, z szybkością prawie nieskończenie wielką. Że jednak okres czasu, w którym występuje owa nieskończenie wielka szybkość, jest nieskończenie mały, przeto w rzeczywistości szybkość procesu spada momentalnie do wartości wymiernych. Tem niemniej, okoliczność tę należy uważać za bardzo pomyślną, jeśli występuje ona w procesach dających się zrealizować w praktyce technicznej.

Dodać należy, że za słusznością ogólnego równania szybkości (2), w zastosowaniu do omawianej reakcji, przemawiają również i inne dane doświadczalne, przytoczone w pracy p. Dominika.

Wobec powyższego uważałbym przeto za rzecz bardzo pożądaną i pożyteczną, zarówno dla nauki jak i dla praktyki technologicznej, gdyby p. Dominik zechciał swe badania nad szybkością rozkładu gipsu, pod wpływem wodnych roz-

tworów węglanu amonowego, przeprowadzić systematycznie, z uwzględnieniem nowoczesnych wymagań kinetyki chemicznej.

ZAKŁAD CHEMJI NIEORGANICZNEJ POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ.

Prof. Dr. Jan Zawidzki.

Przyznaję chętnie, że nie posiadam narazie potrzebnych dat eksperymentalnych, ażeby odpowiedzieć wyczerpująco na uwagi p. Prof. Dra Zawidzkiego o mojej pracy nad wymianą między gipsem a węglanem amonowym. Jednakowoż pozwolę sobie zwrócić uwagę na pewne nieporozumienie, którego usunięcie, jak sądzę, w znacznej mierze osłabi zarzuty, poczynione w owych uwagach.

Podane przezemnie równanie

$$-\frac{dC}{dt} = k(C-\gamma)^2 \qquad (1)$$

w zupełności nie jest identyczne z równaniem szybkości reakcji rzędu drugiego, a tylko pewne zewnętrzne podobieństwo między niemi mogło skłonić czcigodnego recenzenta do posądzenia mię o lekkomyślne stawianie hypotez i pozostawianie ich bez dowodu.

W równaniu (1) γ oznacza, jak to zaznaczono przy jego omawianiu, pewną stałą w warunkach doświadczenia koncentrację graniczną węglanu amonu, przy której już nie zachodzi wydzielanie osadu $CaCO_3$. W równaniu szybkości reakcji

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2 \qquad (2)$$

oznacza a początkową koncentrację ciała reagującego.

W tym wypadku byłaby to koncentracja początkowa węglanu amonu. W równaniu (2) uwzględniony jest wpływ powstającego ciała na szybkość reakcji, w równaniu (1) wpływ ten nie jest uwzględniony i jest w przybliżeniu wyeliminowany przez utrzymywanie od początku znacznej koncentracji siarczanu amonu, która wskutek przebiegu reakcji tylko małej uległa zmianie. Notowanie szybkości wymiany rozpoczynano n. p., gdy roztwór zawierał *ca* 100 *gr* Am_2SO_4 w litrze, zaś przy końcu reakcji koncentracja Am_2SO_4 nie przekraczała 130 *gr* w litrze. Przy 40%-wym roztworze Am_2SO_4 przyrost procentowy tej soli był jeszcze mniejszy. Zatym równanie (1) ma przedstawiać z dostateczną dokładnością przebieg reakcji tylko w czasie dostatecznie krótkim, w którym koncentracja Am_2SO_4 nie ulega znacznym zmianom.

Doświadczenia wykonane z większemi stężeniami Am_2SO_4 (*ca* 40-%wy roztwór, krzywa VI. na tablicy I.) stwierdzają, że ze wzrostem stężenia Am_2SO_4 szybkość wymiany maleje, na co w publikacji zwróciłem uwagę, czego jednak z powodu niedostatecznego materjału doświadczalnego nie starałem się ująć w formułę.

Na podstawie dotychczasowych doświadczeń, z których nie wszystkie zostały ogłoszone, odniosłem jednak wrażenie, że wpływ Am_2SO_4 da się wyjaśnić bez przypuszczenia istnienia autokatalizy w następujący sposób:

Siarczan amonowy, cofając dyssocjację elektrolityczną Am_2CO_3 i $CaSO_4$, znajdujących się w roztworze, utrudnia reakcję jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ i CO_3''. Nadto wskutek wzrostu lepkości cieczy przez zwiększenie koncentracji Am_2SO_4 również proces wydzielania się stałego $CaCO_3$ jest utrudniony, przez co szybkość reakcji musi być mniejsza.

Jeżeli więc oznaczymy rzeczywistą szybkość wymiany między zawiesiną gipsową a węglanem amonowym przez S_r, to prawdopodobnie jest

$$S_r = -\frac{dC}{dt} = \frac{(C-\gamma)^2}{f(P)},$$

gdzie $f(P)$ oznacza wpływ Am_2SO_4 na szybkość wymiany. Gdy początkowa koncentracja roztworu względem Am_2SO_4 jest równa zero, zaś względem Am_2CO_3 — A, i gdy w ciągu reakcji nie dodajemy Am_2CO_3 t. j. gdy $C = A - P$, wtedy byłoby

$$S_r = \frac{dP}{dt} = \frac{(A-P-\gamma)^2}{f(P)} = \frac{(B-P)^2}{f(P)},$$

gdzie P oznacza stężenie siarczanu amonu, zaś B jest różnicą początkowej koncentracji Am_2CO_3 i pewnej małej koncentracji γ, przy której już $CaCO_3$ przestaje się wydzielać.

W razie stałego stopniowego dopuszczania Am_2CO_3, co w technice może się zdarzyć, byłoby

$$S_r = \frac{dP}{dt} = \frac{(B+at-P)^2}{f(P)},$$

gdzie a oznacza szybkość doprowadzania węglanu amonu do roztworu n. p. w postaci gazowego NH_3 i CO_2.

Zbadanie bliższe powyższych funkcyj byłoby z pewnością interesujące i może kiedyś będę mógł wrócić do tego tematu, o ile on kogoś innego wcześniej nie zajmie. Na razie jednak można powiedzieć z pewnością, że $f(P)$ nie jest równe $c \cdot P^n$ lecz raczej $f(P) = b + c \cdot P^n$, gdyż szybkość wymiany między zawiesiną gipsową a węglanem amonowym z pewnością nie zbliża się do wartości nieskończenie wielkiej, gdy P maleje do zera. Gdy wsypiemy do roztworu wodnego Am_2CO_3 proszek gipsu, to naprzód musi pewna ilość gipsu przejść z fazy stałej do fazy płynnej a wtedy dopiero może zacząć się wzrost koncentracji Am_2SO_4. Początkowo będzie on nieznaczny, dopóki nie przejdą do roztworu większe ilości gipsu. Przypuszczenie to potwierdza się doświadczeniem, wykonanem przy temp. $20^0\ C$ z koncentracją początkową $AmCO_3 = 0{,}864\ n$.

Głównie też właśnie wzgląd na to, że ma się tu do czynienia z reakcją odbywającą się w układzie złożonym z dwu faz, skłania mię do przypuszczenia, że stosowanie równań kinetycznych, używanych dla reakcyj odbywających się w układzie jednorodnym, nie może tutaj prowadzić do celu.

FABRYKA „AZOT" W JAWORZNIE.

Dr. Walenty Dominik.

Uwaga. Do omawianego artykułu Dra **D o m i n i k a** w Nr. 6. i 7. wkradło się kilka rzeczowych omyłek drukarskich, które przy tej sposobności prostujemy:

Na str.	84	wiersz	19 od góry	zamiast	100	ma być	400
„ „	111	„	14 od dołu	„	10	„ „	40
„ „	112	„	12 od góry	„	„gipsu i węglanu"	ma być	„siarczanu"

(Przyp. Red.).

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Sprawozdanie z Ogólnego Zjazdu Gazowników Polskich w Warszawie. Obrady Zjazdu Gazowników Polskich zagaił dnia 26-go listopada r. b. o godz. 5-ej po południu wiceprezes Zrzeszenia Gazowników Polskich i Związku Gospodarczego Gazowni Państwa Polskiego, dyrektor P. T. G. inż. Czesław Świerczewski.

W słowie wstępnem powitał przybyłych kolegów reprezentantów dzielnicy Poznańskiej i Pomorza, jak również reprezentantów nauki i władz. Wezwał zebranych do uczczenia przez powstanie pamięć ś. p. kolegów: Adama Teodorowicza, prezesa Zrz. G. P. i Zw. Gosp. Gaz. P. Polskiego, dyrektora gazowni lwowskiej, Dąbrowskiego, b. dyr. gaz. krak. i Pfeffera, pracownika zakł. gaz. warszawskich. W krótkich słowach podkreślił katastrofalne warunki przemysłu gazowniczego, zarówno z uwagi na zupełny brak węgla gazowniczego, jak również z powodu niemożności finansowania, gdyż ceny produktów gazowni są niewspółmiernie nizkie w odniesieniu do cen węgla stanowiącego główną pozycję budżetową. Warunki te już obecnie doprowadzają do demontowania niektórych gazowni w byłym zaborze pruskim.

Następnie poprosił zebranych o dokonanie wyboru prezydjum Zjazdu. Na przewodniczącego wybrano jednogłośnie kol. Świerczewskiego, który na assesorów zaprosił kolegów: Świdę, Dziurzyńskiego i Seiferta, na sekretarzy — kolegów: Moroza i Dażwańskiego.

Przemówienia powitalne wypowiedzieli: prof. Zawadzki w imieniu Pol. Tow. Chemicznego, prof. Smoleński w imieniu Wydz. Chem. Pol. War., poczem nastąpiło odczytanie protokołu posiedzeń I Zjazdu i sprawozdań: ogólnego i narodowego Zrzeszenia Gazowników Polskich.

Po dokonaniu wyborów uzupełniających do Zarządu i Kom. Rew. Zrz. Gaz., zakończono pierwszy dzień obrad II. Zjazdu Gaz. Polskich.

Drugi dzień obrad poświęcony został referatom i odczytom, których zgłoszono na Zjazd pięć:

1) Kilka słów wspomnienia o ś. p. Adamie Teodorowiczu — inż. Cz. Świerczewski.

2) Magazynowanie gazu ziemnego — referat inż. Wł. Szaynoka.

3) Hajnówka, jako placówka gazownictwa polskiego — prof. A. Koss.

4) Ropa naftowa, jako źródło węglowodorów aromatycznych — prof. Smoleński.

5) O chemji węgla — inż. Eugenjusz Kwiatkowski.

W treściwem przemówieniu kol. Świerczewski skreślił życiorys ś. p. Adama Teodorowicza i zaznajomił obecnych z szeregiem prac dokonanych przez nieboszczyka na polu naukowem, technicznem i społecznem, wyliczył tytuły niektórych artykułów pomieszczonych w technicznych czasopismach zagranicznych. Podkreślił szacunek jakim zmarły cieszył się w kołach fachowych zagranicznych, a co miało swój wyraz w piastowaniu przez nieboszczyka poważnych godności w zrzeszeniach fachowych zagranicznych.

W zakończeniu stwierdził powstanie wielkiej luki, jaką śmierć ś. p. Adama Teodorowicza w szeregu gazowników polskich uczyniła, gdyż zmarły do ostatniej chwili życia był niestrudzonym szermierzem w walce o rozwój gazownictwa w Polsce. Odszedł zostawiając po sobie wiele prac niewykończonych.

Inż. Szaynok w referacie swoim przytoczył liczby dotyczące gazu ziemnego, określił wartość jego przyjmując jako jednostkę porównawczą 10.000 *kal.*. W ten sposób wyprowadzona wartość rocznej produkcji gazu ziemnego w odniesieniu do

węgla wynosi 3 miljardy marek. Gaz ziemny jest bardzo nieekonomicznie zużytkowywany, co obniża jego cenę, która przez to jest niższą niż w Ameryce. Zaznajomił ze sposobami magazynowania. Ze znanych czterech: 1) zasilanie szybów pustych celem następnego eksploatowania, 2) magazynowanie w zbiornikach żelaznych obliczonych na duże ciśnienie, 3) budowanie gazowni produkujących gaz sztuczny, 4) przerób gazu ziemnego gazolinę, gaz płynny, sadzę i gaz lekki (H_2 i węglowodory lekkie) uznał referent za najlepszy czwarty, który rozwiązuje sprawę wyzyskania wartości gazu ziemnego dokładniej, a jednocześnie pozwala na usunięcie trudności oświetlania wybrzeża morskiego i wagonów kolejowych.

Po referacie wywiązała się ożywiona dyskusja na temat wartości żużytkowywania syntetycznego gazu ziemnego. W dyskusji zabierali głos: dyr. Seifert, inż. Szaynok, prof. Smoleński, prof. Koss i inż. Waligóra.

W odczycie swoim prof. Koss nakreślił rys historyczny suchej destylacji drzewa i przechodząc do obecnego stanu tej gałęzi przemysłu, rozróżnił dwie metody, z których lepsza, oszczędniejsza znalazła zastosowanie w fabryce chemicznej w Hajnówce, wybudowanej, wzgl. przeniesionej z Belgji przez Niemców dla eksploatacji puszczy Białowieskiej. Przedstawił zebranym opis przerobu drzewa liściastego na węgiel drzewny, smołę gęstą, smołę rzadką, octan wapnia i spirytus drzewny. Fabrykacja pod wieloma względami została technicznie ulepszoną, przez co wyniki, zwłaszcza dotyczące czystości spirytusu drzewnego są zupełnie zadowalające.

Referat wywołał szereg zapytań dotyczących wydajności poszczególnych produktów.

Wiele cennych informacji z dziedziny pyrogenizacji ropy naftowej udzielił prof. Smoleński. Studja nad pyrogenizacją ropy rozpoczął profesor podczas pobytu swego w Rosji, gdzie dokonywał prób na szeroką skalę. Próby czynione z ropą bakińską dały wyniki dobre i to łącznie z faktem poważnego braku węglowodorów aromatycznych w Polsce zachęciło profesora do czynienia prób z ropą galicyjską. W ciekawym opisie, ilustrowanym liczbami zestawił prelegent wyniki dotychczasowych prac swoich, które doprowadziły do otrzymania przez pyrogenizację ropy galicyjskiej dużej ilości węglowodorów aromatycznych, dających się łatwo frakcjonować. Po rektyfikacji dały prawie chemicznie czyste produkty. Profesor, na podstawie dokonanych prób, przypuszcza, że do podobnych wyników dojść można przez pyrogenizację najmniej wartościowych frakcyj ropy naftowej. Stać się to może bardzo poważnem źródłem dla pokrycia niedoboru węglowodorów aromatycznych w Polsce.

Zapytania liczne i żywa dyskusja, jaką odczyt prof. Smoleńskiego wywołał wskazują na duże zainteresowanie się przedmiotem.

Ze względu na bardzo późną porę i zmęczenie zebranych inż. Kwiatkowski swój odczyt cofnął. Przewodniczący prosił, by inż. Kwiatkowski całkowicie odczytu nie wycofywał i wygłosił go na następnym Zjeździe Gazowników.

Podczas Zjazdu dnia 27-go listopada o godz. 10-ej rano odbyło się posiedzenie Komisji Organizacyjnej Związku Gospodarczego Gazowni Państwa Polskiego, na którem poza sprawami natury organizacyjnej, szeroko i wszechstronnie omówione zostały niedomagania gazownictwa w Polsce, wywołane zupełnym brakiem węgla gazowniczego, a zwłaszcza specjalną polityką finansową. W wyniku postanowiono, by za pomocą memorjałów i usilnych starań w sferach miarodajnych wywołać zmianę warunków istniejących obecnie, gdyż mogą one w bardzo krótkim czasie doprowadzić gazownictwo w Polsce do zupełnej ruiny, a przez to postawić Państwo w nad wyraz ciężkiem położeniu gospodarczem.

Prof. Br. Duchowicz: Słowniczek chemiczny niemiecko-polski. Nakładem Księgarni Bydgoskiej 1920 r. Autor, pozostający

obecnie na stanowisku dyrektora Akademji Rolniczej w Bydgoszczy, wykonał przez wydanie słownika zadanie, dla zachodnich kresów nie cierpiące zwłoki, a to przedewszystkiem w interesie tych, którzy dotychczas uczyli się chemji w języku niemieckim i natrafiają obecnie na poważne trudności w polskiem słownictwie chemicznem. Wielką pomoc znajdą w „Słowniczku" także i ci, którzy posiłkować się pragną książkami niemieckiemi z zakresu chemji, a chemicznego słownictwa nie opanowali w zupełności, — a mianowicie tak ci, którzy interesują się sprawami chemji ogólnej, jak i ci, którzy zajmują się technologją chemiczną. Wreszcie słowniczek odda wielkie usługi akcji ujednostajnienia słownictwa polskiego na całym obszarze Polski. Z tych trzech zasadniczych powodów powitać należy pracę Duchowicza z pełnem uznaniem. Uznanie to należy się autorowi również w całej pełni za sposób, w jaki zadanie swoje w szczegółach przeprowadził, a mianowicie za konsekwentne przeprowadzenie zasad przyjętych przez Krakowską Akademję Umiejętności tak co do pisowni, jak i co do słownictwa chemicznego, w ramach słownictwa przez Akademję ustalonego, jakoteż za umiejętny dobór słownictwa w tych wielu wypadkach, w których ono nie było ustalonem.

Dr. Bolland.

---

†

Dnia 10. października b. r. zmarł w Tarnowie w 57. roku życia

INŻ. ADAM TEODOROWICZ

Dyrektor Zakładu Gazowego Miejskiego we Lwowie.

Urodzony w r. 1863. ukończył szkołę realną w Stanisławowie, a następnie odbył studja techniczne w Wiedniu i Zurychu. Od roku 1898, po wykupieniu Zakładu Gazowego przez gminę miasta Lwowa, pozostawał na stanowisku Dyrektora tego Zakładu, doprowadzając go do świetnego rozwoju i stawiając na stopie europejskiej.

Idąc z postępem techniki organizuje i prowadzi pierwszą w Małopolsce destylarnię smoły pogazowej.

Prócz pracy zawodowej bierze czynny udział w życiu naukowem, jako członek licznych towarzystw naukowych i technicznych w kraju i zagranicą, jako współpracownik pism fachowych, jako autor szeregu prac twórczych z dziedziny gazownictwa i jako docent Szkoły Politechnicznej we Lwowie. Kształci zastęp młodych chemików gazowników, zajmujących obecnie wybitne stanowiska w tym dziale przemysłu.

W osobie ś. p. Inż. Adama Teodorowicza stracił nasz przemysł pioniera polskiego gazownictwa. *R.*